ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 FÉVRIER 1945.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès de **M. A. E. H. Love**, Correspondant pour la Section de Mécanique, survenu à Oxford, Angleterre, le 5 juin 1940; de M. **Alfred Fowler**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, survenu à Londres, le 30 septembre 1940, et de Sir **Joseph Larmor**, Correspondant pour la Section de Géométrie, survenu à Hollywood, Irlande, le 19 mai 1942.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation des décrets en date du 12 février 1945, portant approbation des élections aux places d'Associés étrangers que l'Académie a faites de M. **Charles de La Vallée Poussin**, en remplacement de M. *Edmund Beecher Wilson*, décédé, et de M. **Maurice Lugeon**, en remplacement de M. *Waldemar Christofer Brögger*, décédé.

Il est donné lecture de ces décrets.

SPECTROSCOPIE. — *Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Étude des glucides et aussi de la catalyse.* Note de M. **Henri Deslandres**.

Cette Note a le même titre général que les 17 Notes présentées à l'Académie après décembre 1938, et un second titre qui annonce les sujets particuliers qui y sont exposés [1]. Toutes sont consacrées aux rayonnements Raman des molécules et aux quatre lois simples qui les relient à la structure de la molécule et aux anneaux d'électrons de ses atomes.

L'analyse nouvelle de ces spectres s'appuie sur les deux premières lois. La fréquence ν émise par un atome ou groupe d'atomes est liée aux s' électrons qui y sont activés par la formule simple (1) $\nu = q\, d_1/s'r'$, d_1 étant la constante

---

[1] *Comptes rendus*, **207**, 1938, pp. 753 et 1841; **209**, 1939, pp. 616 et 865; **210**, 1940, p. 277; **211**, 1940, pp. 241 et 521; **212**, 1941, pp. 28 et 832; **213**, 1941, pp. 98, 749 et 967; **215**, 1942, pp. 5 et 558; **217**, 1943, pp. 92 et 653; **219**, 1944, p. 321.

universelle 1062,5, déduite en 1919 des bandes d'absorption de l'oxygène atmosphérique, mesurées avec une grande précision [2]; q et r' sont des nombres entiers. De plus, d'après la 2e loi, les électrons des atomes sont activés par anneaux et sous-anneaux. Enfin la molécule est divisible en plusieurs parties, souvent réduites à deux, qui émettent les mêmes fréquences; c'est la 3e loi. L'analyse révèle ainsi, avec des tables spéciales, les divers nombres s' d'électrons qui interviennent dans l'émission de chaque fréquence (voir les 30 tableaux des Notes antérieures).

Dans plusieurs Notes antérieures, les seconds titres ont été les suivants : Carbures saturés aliphatiques. — Explication simple de plusieurs particularités des molécules. — Série nouvelle de petites fréquences et Catalyse. — 4e loi des spectres moléculaires. — Hydrocarbures cycliques, Isotopes, Complexes, Combinaisons métalliques et aussi Chlorophylle. J'ai annoncé en effet que les quatre lois peuvent être la base d'une étude générale des molécules; et, me plaçant à ce point de vue, j'ai commencé une revue générale des différentes sortes de molécules, en m'attachant surtout aux molécules biologiques, qui sont les plus intéressantes, mais dont le spectre Raman a été mesuré très rarement.

I. *Glucides.* — Les principales divisions de ces molécules sont les oses ou sucres simples, avec les sous-divisions en aldoses et cétoses, puis les osides formés de plusieurs oses, les polyosides et les hétérosides.

Le glucose, qui est un aldose, a la formule $CH^2OH.(CHOH)^4.COH$ et le fructose, qui est un cétose, la formule $CH^2OH.(CHOH)^3.CO.CH^2OH$. Les deux sont, à première vue, divisibles en deux parties dont les nombres d'électrons activés ont une différence qui est un petit nombre pair. C'est la 4e loi des spectres moléculaires, et, même dans ces cas, la différence est le nombre pair le plus petit. Avec l'ionisation intérieure, les nombres d'électrons activés sont $24^{\pm}$, $36^{\pm}$, $48^{\pm}$. Or ces deux oses ont deux radiations communes $\nu\,562$, $\nu\,1104$, et $\nu\,562 = 38\,d_1/24 \times 3 = 19\,d_1/36 = 76\,d_1/48 \times 3 = 9\,d_1/17 = 37\,d_1/14 \times 5$; $\nu\,1104 = 25\,d_1/24 = 13\,d_1/17 \times 3 = 78\,d_1/15 \times 5 = 138\,d_1/16 \times 8 = 160\,d_1/14 \times 11$.

Les nombres 17, 16, 15, 14 sont les nombres d'électrons activés de CH^2OH, $CHOH$, COH, CO. L'égalité des radiations émises s'étend aux petites divisions des molécules.

Deux autres glucides intéressants sont le furane C^4H^4O et le pyrane C^5H^6O. Le furane est divisible en trois parties, $C^2H^2.C^2H^2$ et O, dont les nombres s' d'électrons activables sont 6, 10, 14 pour C^2H^2 et 4, 6, 8 pour O. Le nombre 6 leur est commun. Or la fréquence $\nu\,691$ du furane $= 39\,d_1/6 \times 10$, et la fréquence $\nu\,708 = 2\,d_1/3 = 4\,d_1/6$. Souvent les fréquences des molécules simples sont des fractions simples de la constante universelle.

Quant au pyrane C^5H^6O, il est divisible en deux parties, C^2H^2O et C^3H^4,

---

(2) *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 597.

qui ont chacune 22 électrons, et les nombres s' d'électrons activables 10, 16, 22 sont les mêmes pour les deux parties, mais, à ma connaissance, le spectre Raman de cette molécule n'a pas été publié.

J'ajoute le saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$, qui est un oside formé par l'union de deux oses. Cette molécule est divisible en deux parties, dont les nombres d'électrons activables ont une différence égale à 8, 6 ou 4. L'ionisation intérieure assure l'égalité des électrons, mais la loi peut être présentée autrement. Les nombres s' sont égaux à la moitié de tous les électrons, soit à 91; puis, si l'on supprime, dans tous les atomes autres que H, d'abord les 2, puis les 4 électrons voisins du noyau, les nombres s' deviennent 68 et 45. Or le saccharose émet les fréquences $\nu 525$, $\nu 562$, et $525 = 45\, d_1/91$, et $562 = 36\, d_1/68$; le nombre 45 n'apparaît pas, mais le spectre publié est incomplet (³). On vérifie une fois de plus que de nombreuses molécules partagent leurs électrons en deux moitiés égales, qui s'activent mutuellement, étant ainsi semblables aux molécules A^2 des corps simples.

La vitamine C antiscorbutique, dont la formule brute est $C^6H^8O^6$, se rattache aux sucres simples. Si on la traite comme la précédente molécule, les nombres s' à prévoir sont 46, 34 et 22, mais, dans les nombreuses publications relatives à l'effet Raman, je n'ai pas trouvé le spectre de cette vitamine.

II. *Catalyse*. — Le très important problème de la catalyse n'est pas encore élucidé. J'ai émis l'idée que la cause principale ou l'une des causes principales était la résonance. Le catalyseur provoque la formation du catalysé lorsque les deux composés ont en commun des fréquences ou simplement plusieurs nombres s' d'électrons activables, et j'ai cité à l'appui la préparation du chlore dans un mélange d'air et d'acide chlorhydrique à 430° avec le sulfate de cuivre comme catalyseur. Le sulfate et le chlore sont à priori différents, et cependant ont les mêmes nombres s' 13, 15 et 17 d'électrons activables.

Un autre fait important entraîne la même conclusion. Les corps simples Ni,

---

(³) Les fréquences citées dans cette Note sont tirées du second livre de Kohlrausch de 1938. En général, j'adopte les fréquences le plus récemment publiées, estimant qu'elles sont probablement les meilleures. Dans les égalités dont le premier terme est une fréquence, je n'ai pas indiqué le résidu, toujours très petit, dans le second terme, pour ne pas le surcharger.

Les nombres s' d'électrons activables dans les atomes par anneaux et sous-anneaux sont tirés de la 4ᵉ édition française de la *Chimie Inorganique d'Holleman* (1928) et aussi de la *Chimie de Martinet* (1934).

La grande majorité des chimistes admet que les anneaux successifs des atomes correspondent aux intervalles des atomes successifs de la famille de l'hélium. Les anneaux successifs ont ainsi 2, 8 et 8 électrons avec 2 sous-anneaux, 18 et 18 électrons avec 3 sous-anneaux, 32 électrons avec 4 sous-anneaux et 6 électrons avec 2 sous-anneaux, la somme totale étant de 92 électrons.

Parfois, lorsque l'on passe du nombre atomique n au nombre atomique $n+1$, l'électron supplémentaire est attaché à l'avant-dernier sous-anneau et non au dernier.

Pd et Pt sont de bons catalyseurs et pour les mêmes catalyses. Or ils ont en commun plusieurs nombres s' d'électrons activables : 2, 10, 16, 18, 24, 26 et 28 avec Ni; 1, 10, 16, 18, 28 ... avec Pd; 2, 10, 16, 18, 32 ... avec Pt. L'atome Ca a aussi les nombres s' 2, 8, 10, 16, 18 et 20; mais le calcium métallique est un corps rare, très différent du nickel.

Aussi j'ai constamment sous les yeux la liste des nombres s' de tous les corps simples et aussi un cahier divisé en 1200 petites cases pour les fréquences de 1 à 1200 et j'inscris dans chaque case la formule brute des molécules qui émettent sa fréquence (4).

On constate sur cette liste que les fréquences ν 158, 199, 200, 205 sont celles qui sont émises par le plus grand nombre de molécules de la liste (5). Les composés Al^2O^3 et SiO^2, assez différents, ont 9 vibrations communes; ils doivent être souvent réunis dans l'écorce terrestre.

A noter que les premières molécules formées par la catalyse ont une action de résonance particulièrement forte qui s'ajoute à celle du catalyseur.

Catalyse. — Pour appuyer l'idée de la résonance, je présente plusieurs nouvelles catalyses qui s'ajoutent aux quatre déjà publiées (6).

Une catalyse intéressante est la préparation par Georges Claude du gaz ammoniac avec un mélange d'air et d'hydrogène et le fer comme catalyseur. Les conditions sont les meilleures avec la pression de 1000^{atm} et la température de 700°. Or les nombres s' d'électrons activables du fer sont 2, 8, 14, 16, 22, 24 et 26. D'autre part l'ammoniac émet les fréquences suivantes :

ν 124	avec les s'	10, 16, 24,	ν 628	avec les s'	16, 18, 24, 26,
ν 135	»	16, 18, 24, 26,	ν 693	»	10, 16, 18, 22 et 26,
ν 155	»	10, 16, 22 et 24,			

dont les nombres s' comprennent les s' du fer.

L'ammoniac est aussi obtenu avec un mélange d'oxyde azotique NO et de H, en présence du nickel réduit et à basse température. On a en même temps un dégagement d'azote

$$2NO + 2H^2 = N + 2OH^2, \quad 2NO + 5H^2 = 2NH^3 + 2OH^2.$$

Les nombres s' du nickel se retrouvent aussi dans l'ammoniac (voir ci-dessus les s' des fréquences).

(4) Il serait utile d'ajouter, dans chaque case, les nombres s' d'électrons activables donnés par l'analyse de la fréquence. A noter que ces listes devront être modifiées et agrandies lorsque les fréquences seront mesurées avec une précision plus grande.

(5) Ces fréquences privilégiées dépendent naturellement des molécules spéciales de la liste. Mais les fréquences qui, dans l'analyse, donnent un grand nombre de nombres s' d'électrons activables, doivent être plus fréquentes que les autres. Les molécules sont représentées par les nombres qui sont leurs fréquences, et doivent être, dans une certaine mesure, sous la dépendance des propriétés de ces nombres.

(6) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 1341; **211**, 1944, p. 245; **219**, 1943, p. 92.

On prépare l'acide azotique HNO^3 en oxydant le gaz NH^3 mélangé à O, en présence de la toile de platine. NHO^3 est à priori divisible en parties ayant le même nombre d'électrons activables HN.O.O.O et $HNO.O^2$. On peut affirmer immédiatement que la molécule est stable.

Les nombres s' du platine se retrouvent plusieurs fois dans les 6 premières fréquences de HNO^3.

Le gaz acide sulfureux SO^2, mélangé à H en présence du nickel, donne l'acide sulfhydrique SH^2. Or SH^2 émet les fréquences ν 573 avec les nombres s' 16 et 18, et ν 1223 avec les s' 10, 16, 15 et 17, et 18.

L'anhydride phosphorique mélangé à Ni réduit donne, dans un courant d'hydrogène, l'hydrogène phosphoré PH^3. Or le gaz PH^3 a des nombres s' communs avec le nickel. Sa fréquence ν 2327 analysée a les nombres 16, 26, et 28 du nickel.

La molécule Al^2O^3 est notée comme un bon catalyseur, pour la préparation des thiols et en particulier du méthanethiol $CH^3.SH$. L'alumine émet la fréquence ν 591, dont les nombres s' sont 6, 8, 9, 15, 16, 18, 24, et le mercaptan a les fréquences ν 764, 2573 et 2932, dans lesquelles on retrouve les nombres s' de l'alumine.

Le propène est transformé en propane par l'hydrogène et le nickel à basse température; mais, à une température plus élevée, le propane redevient du propène. Les deux molécules ont des nombres s' communs avec le nickel. La même propriété curieuse se retrouve avec le benzène et le cyclohexane, et avec de nombreux groupes de deux molécules.

Finalement il faudra appliquer l'analyse nouvelle des spectres moléculaires aux très nombreuses catalyses de la chimie actuelle, pour bien vérifier si elles offrent les conditions nécessaires à une bonne résonance. Mais je ne puis seul poursuivre cette longue recherche, et il est nécessaire de publier les tables que j'ai dû préparer pour l'analyse. Ces tables sont actuellement réunies par moi dans 150 grandes feuilles, assez difficiles à manier, qui offrent les multiples successifs de d_1/n pour les valeurs de n de 1 à 150. L'analyse sera plus courte et plus facile, si les tables sont réunies dans un volume analogue aux tables de logarithmes, avec des chiffres assez gros pour être bien lisibles, et ces tables publiées seront à la disposition de tous les chercheurs.

La Note suivante sera consacrée aux lipides et aussi à la catalyse.

MICROBIOLOGIE. — *Sur la culture des champignons inférieurs et en particulier du* Penicillium notatum *sur des milieux formolés.* Note de MM. **Gaston Ramon** et **Rémy Richou**.

Au début de la précédente guerre, la récolte, la mise en flacons, le transport, souvent dans des conditions défectueuses, de quantités considérables des divers sérums thérapeutiques utilisés aux Armées, exigèrent l'addition à ces sérums

d'un antiseptique capable d'assurer la conservation de leur pureté bactériologique. Après de nombreuses recherches, l'un de nous proposa, dans ce but, le formol ([1]). Ajouté dans la proportion de $0^{cm^3},5$ de la solution commerciale d'aldéhyde formique par litre de sérum, il garantit ce dernier contre les souillures microbiennes au cours des manipulations sans en altérer ni les qualités physiques ([2]), ni l'activité thérapeutique. Si, après la répartition en ampoules du sérum ainsi formolé, on prend soin de le chauffer à 55° durant une heure, il se maintient à l'état de stérilité pratiquement parfaite. Il en est de même des ampoules des différentes sortes d'anatoxines, celles-ci renfermant, grâce à leur mode d'obtention, un résidu libre de formol, qui, conjointement avec le chauffage à 55°, en assure la stérilité. Tels sont les résultats enregistrés durant trente années d'utilisation de l'aldéhyde formique comme antiseptique dans les sérums et anatoxines, et portant sur un total de plus de 100 millions d'ampoules.

Cependant, il nous a été donné d'observer parfois, quoique tout à fait exceptionnellement, la présence, dans une ampoule de sérum ou d'anatoxine, de moisissures appartenant, dans la plupart des cas, au genre *Penicillium*. Un examen minutieux nous montrait que l'ampoule en question portait une fissure à peine perceptible à l'œil ([3]). Nous pouvons expliquer l'origine de ces moisissures de la façon suivante : par la fissure de l'ampoule peuvent sourdre, vers l'extérieur, de très fines gouttelettes, qui sont contaminées par des spores du champignon en cause ; le mycélium qui se développe alors arrive à pénétrer, par la même fissure, à l'intérieur de l'ampoule où il végète, de préférence à la surface du liquide.

Fort de ces constatations, répétées à diverses reprises au cours des années, nous avons cherché, ces temps-ci, à cultiver artificiellement les champignons inférieurs sur des milieux formolés. Nous nous sommes adressés pour cela au *Penicillium notatum*, largement utilisé, à l'heure actuelle, dans la préparation de la pénicilline.

Dans des ballons de Fernbach d'une contenance de 1 litre, renfermant par exemple 300^{cm^3} de milieu de Czapeck-Dox, milieu de choix pour la culture des *Penicilliums*, on ajoute, soit avant la stérilisation, soit après celle-ci et avant l'ensemencement, du formol à raison de 0,03 ou de $0^{cm^3},05$ de la solution

---

([1]) Voir à ce propos : Notice sur les *Travaux scientifiques de G. Ramon*, Paris, 1934 et *Vingt années de recherches immunologiques*, Paris, 1943.

([2]) Cela contrairement à certains antiseptiques utilisés à l'étranger, par exemple le phénol, qui provoque l'apparition dans le sérum d'un précipité assez abondant. Ajoutons qu'à la suite de l'injection de grandes quantités de sérum phénolé, on a observé parfois de graves accidents. Le formol que contient un sérum ou une anatoxine n'est nullement nocif, même si sérum et anatoxine sont utilisés à hautes doses.

([3]) C'est surtout dans les ampoules dites à *col soudé* que l'on peut observer, au niveau de la soudure, une fissure, un trou microscopique, très difficile à déceler lors de la vérification de l'étanchéité.

commerciale d'aldéhyde formique pour 100$^{cm^3}$ de liquide nutritif. Ces ballons, ainsi que des ballons témoins non additionnés de formol, sont ensemencés en spores à l'aide d'une souche de *Penicillium notatum* préparée à cet effet. Ils sont ensuite mis à l'étuve à la température de $+25°$. La germination des spores et le développement du mycélium se font tout aussi bien dans les milieux formolés que dans les milieux non formolés. Au bout de quatre à cinq jours, la surface des uns et des autres est recouverte d'une végétation luxuriante, épaisse, plissée, d'une couleur verdâtre ou vert bleuâtre, les couches inférieures étant, dans certains cas, teintées de jaune.

Ainsi le formol, qui, dans les sérums, dans les anatoxines, se comporte comme un excellent antiseptique à l'égard des bactéries, est incapable de jouer ce rôle vis-à-vis des champignons inférieurs lorsque ceux-ci pénètrent accidentellement dans une ampoule. Certains de ces champignons, comme le *Penicillium notatum* en particulier, poussent abondamment dans les milieux nutritifs renfermant une proportion d'aldéhyde formique qui suffit à empêcher la culture de la plupart des bactéries. Si, dans la suite, il est établi que le formol ne gêne pas l'élaboration de la pénicilline et ne nuit pas à ses propriétés thérapeutiques, il pourra être d'une précieuse utilité dans la production industrielle de cette nouvelle substance médicamenteuse.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la formation des petits ions, des gros ions, et des centres neutres*. Note de M. GEORGES REBOUL.

Dans le schéma de Bohr les couches concentriques d'électrons en mouvement autour du noyau forment barrières de potentiel et protègent, du moins partiellement, l'intérieur de l'atome contre les actions perturbatrices extérieures; inversement d'ailleurs, elles constituent un écran protégeant l'extérieur contre des perturbations qui prendraient naissance à l'intérieur de l'atome. De la même manière, dans un électromètre à quadrants ou dans un galvanomètre cuirassé, l'équipage mobile se trouve protégé contre toute action électrique perturbatrice par une enveloppe métallique convenable. Dans l'atome ainsi cuirassé, la protection est imparfaite, comme le serait, dans les appareils précédents, celle d'une grille métallique à mailles plus ou moins serrées.

I. Pour des radiations de très courte longueur d'onde qui tombent sur l'atome, les couches électroniques en bordure forment une protection insuffisante, l'effet perturbateur se fait sentir dans les couches périphériques intérieures et arrache des électrons aux orbites les plus voisines du noyau central.

Si au contraire les radiations perturbatrices sont peu pénétrantes ou si l'on a affaire à une action chimique, à un effet ionocapillaire ou thermoionique, les électrons arrachés appartiendront aux orbites en bordure de l'atome.

Dans les deux cas l'atome se trouve ionisé; mais, dans le premier, sa charge se trouve à l'intérieur de la cuirasse électronique, qui protège alors le milieu

environnant; en conséquence les molécules neutres voisines de l'atome sont faiblement attirées, leur cortège est peu nombreux et il se forme de petits ions. Dans le deuxième cas, la charge est au contraire située sur l'orbite en bordure de l'atome et son action électrostatique s'exerce pleinement sur les molécules neutres voisines, qui sont attirées en plus grand nombre et forment de gros ions.

II. Il peut arriver que, sous l'effet des perturbations extérieures, l'atome soit seulement excité; les électrons arrachés ne le quittent pas complètement, mais passent de l'orbite qu'ils occupent normalement à une orbite voisine.

Si la radiation excitatrice est très pénétrante, l'électron qui change de niveau appartient aux couches périphériques profondes; il passe, par exemple, d'un niveau K à un niveau L ou M, mais reste à l'intérieur de la cuirasse protectrice. L'atome ainsi excité est électriquement neutre et ne peut attirer les molécules neutres environnantes; dès que l'excitation cesse, après un temps de relaxation très court, l'électron reprend sa place sur son orbite primitive.

Si l'action excitatrice n'atteint que les électrons appartenant aux couches en bordure, pendant l'excitation ceux-ci viennent sur une des orbites virtuelles et normalement inoccupées à l'extérieur de l'atome. Ce dernier ainsi excité se présente alors comme un véritable doublet électrique qui tournerait autour de son pôle positif. Les actions électrostatiques des pôles de ce doublet, s'exerçant librement, attirent autour de chaque pôle une couronne de molécules analogue à celle qui se forme autour des atomes ionisés pour produire de gros ions. Quand l'excitation cesse, ces cortèges moléculaires mettent à se détruire un temps plus ou moins long qui augmente la durée de relaxation de l'atome.

On obtient ainsi, dans ce dernier cas, des conglomérats électriquement neutres, ne se détruisant qu'avec une lenteur relative et présentant des propriétés analogues à celles qu'auraient des atomes dont l'excitation durerait un temps appréciable.

III. Ce mécanisme de formation des gros ions et des centres neutres n'introduit aucun changement dans les études théoriques que Langevin en a faites; les équations qu'il a données s'appliquent intégralement et ses raisonnements pour les établir sont, à peu de chose près, les mêmes.

D'autre part les centres neutres obtenus par ce mécanisme paraissent être ceux que Maurice de Broglie a jadis mis en évidence et étudiés; cette constitution rend facilement compte de leurs propriétés.

Cependant ce mécanisme a l'avantage de donner une explication de quelques propriétés particulières que l'expérience m'avait révélées [1], notamment de la persistance de l'état d'excitation de ces centres neutres quand des isolants les adsorbent et de l'action qu'ils sont capables d'exercer, dans certains cas, sur la plaque photographique.

---

[1] G. Reboul, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1733; *Journal de Physique*, 7e série, **4**, 1933, p. 73.

M. Philibert Guinier fait hommage à l'Académie du fascicule 1 du Tome IX des *Annales de l'École nationale des Eaux et Forêts*; ce fascicule renferme la première partie, consacrée aux Conifères, du *Catalogue des espèces cultivées dans l'Arboretum des Barres*, travail exécuté, sous la direction de René Rol, par Jean Pourtet et Philippe Duchaufour, pour lequel il a rédigé une *Préface*.

Situé à Nogent-sur-Vernisson (Loiret), et géré par l'Administration des Eaux et Forêts, le domaine des Barres comprend, sur une surface d'environ 90 hectares, un Arboretum, des plantations d'arbres d'essences variées en massifs et un Fruticetum groupant de nombreuses espèces d'arbustes. Le créateur de l'Arboretum a été Philippe-André de Vilmorin, qui, à partir de 1821, y a planté la plupart des essences introduites d'Amérique au XVIII[e] siècle. Ce fut en outre un précurseur en ce qui concerne l'application de la génétique à la culture des arbres forestiers : le premier, il a eu la claire notion de l'importance pratique de la distinction des races de nos essences. Il a organisé des cultures comparées de diverses races de Pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.) qui restent un modèle et a institué une expérience pour établir la constance des caractères de la race de Calabre du Pin Laricio (*Pinus Laricio* Poir., var. *calabrica* Delam.). Après sa mort, la partie du domaine où il avait réalisé des plantations fut acquise, en 1866, par l'État et devint le siège d'Écoles forestières, secondaire et primaire. Sous l'impulsion des forestiers qui se sont succédé dans la direction du domaine et spécialement sous celle de Pardé, qui a laissé un nom comme dendrologue, les plantations ont été continuées et de nouvelles espèces ont été introduites dans le domaine progressivement agrandi. Entre temps, à partir de 1894, Maurice de Vilmorin, propriétaire de la partie du domaine non cédée à l'État, organisait le *Fruticetum Vilmorinianum* et s'attachait de plus à cultiver des espèces d'arbres récemment découvertes, en Chine notamment. Ces plantations furent données, en 1921, à l'État, qui, plus récemment, a acquis le surplus du domaine.

Ainsi s'est trouvée constituée une collection vivante d'arbres et d'arbustes comprenant à peu près toutes les espèces susceptibles de croître sous le climat moyen de la France : par son ancienneté et sa richesse, elle se classe parmi les plus belles du monde et il est permis de dire qu'elle n'est pas assez connue. L'intérêt en est considérable tant du point de vue scientifique que pratique. Les botanistes peuvent y observer, à des états divers de développement, des espèces ligneuses originaires de pays variés, pour lesquelles les documents d'herbier, toujours assez difficiles à recueillir et à conserver quand il s'agit d'arbres, ne sont pas suffisants. Les horticulteurs peuvent y juger de la valeur ornementale et des conditions de croissance d'espèces peu répandues dans les cultures. Enfin l'Arboretum a été spécialement conçu dans un but forestier. Pour produire sur notre territoire davantage de bois répondant aux besoins croissants et variés de l'industrie, pour tirer un meilleur parti de certains de nos sols, il est nécessaire de faire appel à des espèces d'arbres non spontanées,

à des essences exotiques. Les données que l'on peut avoir sur leur écologie, et par conséquent sur les conditions de milieu qu'elles requièrent, sont trop souvent insuffisantes ; de plus leur aptitude à se plier à des modifications assez amples des conditions d'existence, leur plasticité, est un facteur le plus souvent imprévisible. Enfin, pour les espèces à aire étendue, il existe des races locales d'exigences et d'intérêt économique variables. L'expérience seule permet d'établir les conditions rationnelles d'utilisation d'une essence exotique pour l'enrichissement de notre flore forestière et cette expérience doit être poursuivie pendant de longues années. De là l'intérêt primordial des Arboretums et des plantations d'essai.

Les collections du domaine des Barres ont fait l'objet de plusieurs catalogues détaillés : le premier, dû à Ph.-A. de Vilmorin, a été publié en 1863 ; deux autres, établis par les soins de l'Administration des Eaux et Forêts, ont paru en 1878 et 1904. Le catalogue actuel fait suite aux précédents, enregistre les observations faites et les résultats acquis dès l'origine, c'est-à-dire, pour certaines essences, depuis plus d'un siècle ; mais il fait état aussi de nombreuses espèces récemment introduites. De plus il est précédé d'une étude détaillée sur le climat et le sol du domaine et donne, pour les essences, les plus importantes des indications sur leur écologie, sur leur réaction vis-à-vis du milieu qui leur a été imposé, sur la valeur de leur bois et formule des conclusions sur leur intérêt horticole et forestier. Ce travail condense ainsi les résultats acquis par les efforts de plusieurs générations de travailleurs : c'est un exemple de la constance de méthodes et de la continuité de vue indispensables en matière d'expérimentation forestière.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Associé étranger en remplacement de Sir *J. J. Thomson*, décédé.

A l'unanimité des suffrages, M. **Niels Bohr** est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement provisoire de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **Charles de La Vallée Poussin**, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Paris.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques.)

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les courbes de première espèce de l'espace à trois dimensions.* Note [1] de M. **Roger Apéry**, présentée par M. Élie Cartan.

Nous avons établi [2] que la condition nécessaire et suffisante pour qu'une variété V irréductible et sans singularités de l'espace E_n soit de première espèce est que les hypersurfaces d'ordre l de E_n découpent sur V une série linéaire complète. Nous nous limitons ici au cas où V est une courbe d'ordre m et de genre p. Soient $\varphi(l)$ le nombre d'hypersurfaces d'ordre l linéairement indépendantes passant par V, i_l l'indice de spécialité de la série découpée par les hypersurfaces d'ordre l.

D'après le théorème de Riemann-Roch, on peut écrire

$$(1)\qquad C_{l+n}^{n}-1-\varphi(l)=ml-p+i_l.$$

Théorème 1. — *Si k est le degré de l'hypersurface* H *de plus bas degré passant par* V , *les hypersurfaces d'ordre $k-3$ découpent sur* V *une série spéciale.*

En effet, d'après la formule (1),

$$\begin{aligned} p &= m(k-1)+1-C_{n+k-1}^{n}-i_{k-1},\\ &= m(k-2)+1-C_{n+k-2}^{n}-i_{k-2},\\ &= m(k-3)+1-C_{n+k-3}^{n}-i_{k-3}. \end{aligned}$$

Si l'on avait $i_{k-1}=i_{k-2}=i_{k-3}$, on en déduirait

$$C_{n+k-1}^{n}-C_{n+k-2}^{n}=C_{n+k-2}^{n}-C_{n+k-3}^{n}$$

et par conséquent $C_{n+k-3}^{n-2}=0$, ce qui est impossible si $k>0$.

Supposons maintenant $n=3$. Soit H la surface de degré minimum k passant par γ, H$'$ une autre surface passant par γ, de degré k', qui recoupe H suivant γ'. La série canonique complète est découpée sur γ par les surfaces d'ordre $k+k'-4$ passant par γ'. Comme les surfaces d'ordre $k-3$ découpent sur γ une série spéciale, il passe une surface d'ordre $k'-1$ par γ' qui recoupe H suivant une courbe $\bar{\gamma}$ d'ordre inférieur à celui de γ. En appliquant le même raisonnement à $\bar{\gamma}$ on obtient, par *descente infinie*, le résultat suivant :

Théorème 2. — *Toute courbe gauche de première espèce de l'espace* E_3 *se déduit* [3] *d'une intersection totale.*

Autrement dit, deux courbes gauches constituant un doublet sont nécessairement de seconde espèce, ce qui répond à une question posée par M. Dubreil [4].

Remarque 1. — On a supposé dans tous les raisonnements les courbes sans

---

[1] Séance du 5 février 1945.
[2] *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 234.
[3] Pour le sens exact de ce mot voir Dubreil, *Act. Sc. Ind.*, 210, 1935, p. 23.
[4] *Loc. cit.*, p. 29.

singularités; les résultats restent les mêmes pour une courbe quelconque à condition de considérer les points singuliers comme virtuellement inexistants.

Remarque 2. — Le théorème 2 n'est valable que dans l'espace E_3. Par exemple, dans E_4, l'intersection totale de trois surfaces quadriques peut être formée de deux quartiques unicursales normales, qui sont toutes deux de première espèce.

MÉCANIQUE. — *Quelques conséquences mécaniques de l'équation de structure d'un corpuscule aléatoire.* Note ([1]) de M. **Jean Bass**, présentée par M. Henri Villat.

Lorsqu'on part de l'idée physique qu'un corpuscule aléatoire représente un fluide, on peut montrer que la densité de probabilité $F(x, u, t)$ de sa position X et de sa vitesse U vérifie une équation fonctionnelle de la forme

$$(1) \qquad \frac{\partial F}{\partial t} + \Sigma u_k \frac{\partial F}{\partial x_k} + \Sigma A_k \frac{\partial F}{\partial u_k} = D(F),$$

D(F) étant un opérateur qui définit la *structure* du corpuscule ([2]). A cette équation correspond une équation générale de transfert d'une grandeur $\Psi(u)$.

Si la définition du corpuscule aléatoire est purement mathématique, on peut expliciter l'opérateur D([3]). Je me propose ici d'écrire dans quelques cas particuliers l'équation de transfert et les équations mécaniques qu'elle contient et de comparer les résultats obtenus.

1er *exemple. Corpuscule doublement dérivable.* — Cet exemple a été traité par Dedebant, Moyal et Wehrlé ([4]), qui ont montré que, lorsque $U(t)$ est la dérivée aléatoire de $X(t)$ et que $U(t)$, est dérivable, on peut expliciter l'opérateur D et en tirer l'équation de continuité, des équations hydrodynamiques de forme classique et une équation thermodynamique (équation A).

2e *exemple. Chaînes simples continues.* — On sait que l'opérateur D est un opérateur différentiel du second ordre [notations de la Note précédente ([3])].

On trouve alors pour équation de transfert

$$(2) \qquad \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\psi}) + \Sigma \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\psi U_k})\right] = \Sigma\, \overline{A_k \frac{\partial \psi}{\partial u_k}} + \frac{1}{2}\Sigma\, \overline{B_{ke} \frac{\partial^2 \psi}{\partial u_k \partial u_e}}.$$

En faisant $B_{ke} = 0$, on retrouve l'équation de Dedebant, Moyal et Wehrlé. Comme les B_{ke} n'interviennent que dans les termes du second ordre, l'équation de continuité et les équations du mouvement sont identiques aux équations A. L'équation d'énergie en diffère par le terme $\frac{1}{K}\sum_i B_{ii}$.

([1]) Séance du 5 février 1945.

([2]) G. Dedebant et Ph. Wehrlé, *Comptes rendus*, 1938, p. 1790.

([3]) J. Bass, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 190.

([4]) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 332.

3e *exemple*. — On rencontre dans certains problèmes de physique des opérateurs D qui, pour une seule dimension, s'écrivent

$$D(F) = A_1(x)\frac{\partial F}{\partial u} + \lambda^2 A_3(x)\frac{\partial^3 F}{\partial u^3} + \ldots + \lambda^{2n} A_{2n+1}(x)\frac{\partial^{2n+1} F}{\partial u^{2n+1}} + \ldots$$

On peut leur donner la forme symbolique suivante

$$D = \frac{1}{2\lambda}[V(x, \lambda p) - V(x, -\lambda p)], \qquad p = \frac{\partial}{\partial u},$$

où $V(x, y)$ est une fonction développable en série de Taylor pour des valeurs suffisamment petites de y. L'équation de transfert s'écrit alors

$$(3) \qquad \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\psi}) + \Sigma\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\psi U_k})\right] = -\overline{D(\psi)} = -\Sigma\lambda^{2n} A_{2n+1}(x)\overline{\frac{\partial^{2n+1}\psi}{\partial u^{2n+1}}}.$$

Le transfert des grandeurs de degré 0, 1 et 2 conduit aux mêmes équations que pour le corpuscule aléatoire dérivable. Toutes les équations sont donc identiques à celles du corpuscule dérivable.

4e *exemple*. — *La théorie cinétique des gaz* conduit à une équation du type (1); c'est l'équation intégrodifférentielle de Boltzmann, où l'opérateur D est un opérateur intégral bien connu. L'équation de transfert de Boltzmann s'écrit

$$(4) \qquad \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\psi}) + \Sigma\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\psi U_k})\right] = \Sigma A_k\overline{\frac{\partial\psi}{\partial u_k}} + mB_5(\psi),$$

les A_k étant les composantes (indépendantes de la vitesse) de la force extérieure, et B_5 un opérateur [5] qui s'annule lorsque ψ est un nombre constant, une composante de la vitesse, ou l'énergie cinétique. Il en résulte que les équations A ont exactement la forme des équations de Boltzmann.

Comparaison entre les quatre exemples traités. — *Remarques diverses*. — Dans ces quatre exemples la structure des fonctions aléatoires qui définissent le corpuscule est connue. Mais, dans les deux premiers, elle apparaît comme une conséquence de la définition mathématique de ces fonctions. Du point de vue statistique, ces fonctions sont donc bien déterminées. Du point de vue de la théorie des fonctions, il resterait à organiser une épreuve qui permette de construire effectivement les fonctions $X(t)$ et $U(t)$ pour chaque valeur de t.

Dans le 3e exemple, la structure est donnée, mais la connexion est inconnue.

Dans le 4e exemple, on doit admettre, comme l'ont déjà fait remarquer G. Dedebant, J. Moyal et Ph. Wehrlé [6], et J. Kampé de Feriet (*Ann Soc. Scient. Bruxelles*, 1939), que *le gaz est un corpuscule aléatoire*. Ici l'épreuve

---

(5) Voir les *Leçons sur la théorie des gaz* de Boltzmann, traduction française, I, p. 113 et 136.

(6) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 243.

statistique est connue : elle consiste à suivre le mouvement d'une molécule déterminée. La détermination de la structure et les propriétés de l'opérateur B_5 ont une origine mécanique (analyse des chocs) et non plus mathématique. Mais les résultats de la théorie des gaz au sujet de la connexion sont très incertains et mal reliés à la structure.

On voit que, si l'on assimile le corpuscule aléatoire à un fluide :

1° les équations mécaniques et thermodynamiques ne suffisent pas à le caractériser, puisque, dans 4 cas de structures très diverses, elles sont les mêmes (à un terme près dans le 2e cas);

2° le caractère statistique de ces équations ne provient pas forcément de causes concrètes (chocs). Dans certains cas, on reconnaîtra que le « fluide » étudié peut-être représenté par un corpuscule aléatoire. On cherchera une structure (et une connexion) compatibles avec ses propriétés, et l'on pourra enfin s'efforcer de reconstituer *a posteriori* le phénomène élémentaire (organisation des épreuves).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement plan supersonique. Ondes de choc obliques et ondes de détente*. Note de M. **Adalbert Oudart**, présentée par M. Joseph Pérès.

I. *Ondes de choc obliques*. — Leur étude a conduit à tracer, à partir des équations de Meyer, deux familles de courbes ([1]) donnant les rapports p_2/p_0 et p_1/p_0 en fonction de la déviation des lignes de courant et de leur incidence sur l'onde de choc (p_0, pression au point de vitesse nulle amont; p_1, pression en amont de l'onde de choc; p_2, pression en aval de l'onde de choc).

Les équations de ces courbes sont assez compliquées en particulier les premières affectent la forme de boucles; et le tracé en est assez pénible.

En prenant pour paramètre le rapport des vitesses normales ([2]) à l'onde de choc en amont V_{n_1} et en aval V_{n_2}, $\sigma = V_{n_2}/V_{n_1}$, suivant en cela le principe adopté par M. Servanty dans une étude ([3]) de la Société Nationale de Constructions Aéronautiques du Sud-Ouest, nous avons été conduit à tracer deux familles de courbes très simples.

Rappelons que, le fluide étant régi par l'équation adiabatique, on est conduit [(*loc. cit.* ([2]) ou ([3])] aux équations

(1) Équation de continuité, $m = \rho_1 V_{n_1} = \rho_2 V_{n_2}$;

(2) Quantités de mouvement, $m(V_{n_1} - V_{n_2}) = p_2 - p_1$;

(3) Conservation de l'énergie, $\dfrac{V_{n_1}^2 - V_{n_2}^2}{2} = \dfrac{\gamma}{\gamma - 1}\left(\dfrac{p_2}{\rho_2} - \dfrac{p_1}{\rho_1}\right)$.

([1]) G. I. Taylor and J. W. Maccoll, *The mechanics of compressible fluids*; W. F. Durand, *Aerodynamic Theory*, III. Division H, p. 209 à 250, Berlin, 1935.

([2]) M. Giqueaux, *Mécanique des Fluides théorique*, 1944.

([3]) Rapport sur les Essais d'un profil d'aile en soufflerie supersonique effectués par le Centre d'Essais de la Mécanique des fluides (non publié).

D'où l'on tire, en posant

(4) $$A = \left(1 + \frac{p_1}{\rho_1 V_{n_1}^2}\right) \frac{2\gamma}{\gamma + 1},$$

(5) $$\sigma = A - 1.$$

L'équation des vitesses tangentielles à l'onde donne

(6) $$\frac{\text{tang}\, i_1}{\text{tang}\, i_2} = \frac{V_{n_2}}{V_{n_1}} = \sigma$$

(i_1 incidence, i_2 réfraction des lignes de courant).

La déviation est

(7) $$\psi = i_2 - i_1$$

et par ailleurs

(8) $$\cos i_1 = \frac{V_{n_1}}{V_1}.$$

Posant tang $i_1 = t$; tang $\psi = \theta$,

(9) $$s = \frac{\gamma+1}{2\gamma} \frac{\rho_1 V_1^2}{p_1} = \frac{\gamma+1}{2} M_1^2 \quad \text{avec } M_1 = \frac{V_1}{a_1};$$

on obtient sans difficultés les deux équations

(10) $$1 + t^2 - s\left(\sigma - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) = 0, \qquad t^2 + \frac{\sigma - 1}{\theta} t + \sigma = 0.$$

Ces deux équations représentent dans le plan (t, σ), la première un *faisceau de paraboles* où s est paramètre de famille, la deuxième un *faisceau d'hyperboles* où θ est paramètre de famille. Ces deux faisceaux sont très faciles à tracer avec précision. A signaler que le lieu de points où les hyperboles ont une tangente parallèle à l'axe des t est la parabole $\sigma = t^2$. Pratiquement, on cherche à déterminer l'onde de choc à partir de ψ et des conditions amont $\rho_1 V_1 p_1$, c'est-à-dire à déterminer i_1 et $\varpi = p_2/p_1$. La résolution est immédiate et est donnée par l'intersection des courbes θ et s convenables.

Naturellement, les deux faiseaux seront gradués en valeur de M_1 (nombre de Mach amont) et de ψ, les axes étant eux-mêmes gradués en valeurs de i_1 et de σ, ou mieux de ϖ, grâce à la formule [Cf. *loc. cit.* (²), p. 299]

$$\sigma = \frac{(\gamma - 1)\varpi + (\gamma + 1)}{(\gamma + 1)\varpi + (\gamma - 1)}.$$

On trouve deux solutions, dont on ne retient que celle du plus grand i_1 (augmentation minimum d'entropie); cette solution physique est d'ailleurs extérieure à l'ovale de la cubique

$$\sigma^2 + \sigma(t^2 - 1) + t^2(1 - 2\sigma_0) = 0.$$

II. *Ondes de Meyer* [Cf. *loc. cit.* (¹), p. 243 et *loc. cit.* (²), p. 325]. — L'étude mathématique des ondes qui prennent naissance au sommet S d'un angle supérieur à 180° (le courant étant parallèle aux côtés de cet angle) conduit, en appelant θ un certain angle polaire d'origine S, aux formules

$$(1)\qquad \operatorname{tang} i = \frac{\operatorname{tang}\left(\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}\,\theta\right)}{\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}} \qquad \text{avec} \quad \cos i = \frac{1}{M}.$$

$$(2)\qquad \varpi = \frac{p}{p_1} = \left[\frac{\cos\left(\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}\,\theta\right)}{\cos\left(\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}\,\theta_1\right)}\right]^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}},$$

$$(3)\qquad \psi = (\theta - i) - (\theta_1 - i_1) \qquad (\psi = \text{déviation}).$$

La formule (3), jointe à la formule (1) utilisée deux fois, permet de déterminer i à partir de ψ et de i_1 (et par conséquent M à partir de ψ et de M_1). La formule (2), dans les mêmes conditions, permet de déterminer alors le rapport ϖ des pressions aval (p) et amont (p_1) du pinceau d'ondes de Meyer.

L'équation (3) se résout commodément par un abaque à points alignés, gradué en ψ, i, i_1 ou ψ, M, M_1. L'équation (2) peut se résoudre aussi par un abaque à points alignés. L'abaque à deux dimensions, aux échelles identiques

$$x = \left(\cos\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}\,\theta_1\right)^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}}, \qquad y = \left(\cos\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}\,\theta\right)^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}},$$

offre également des commodités, les axes de coordonnées étant gradués en i_1, i et en M_1, M.

GÉODÉSIE. — *Évaluation de la précision d'un nivellement par le procédé des droites moyennes.* Note (¹) de M. **Jean Vignal**, présentée par M. Georges Perrier.

On sait qu'une méthode de nivellement est affectée par deux catégories d'erreurs, agissant *indépendamment* les unes des autres :

Les *erreurs accidentelles* sont telles que l'erreur probable accidentelle, sur une distance L, soit $\eta\sqrt{L}$, η étant un coefficient indépendant de L.

Les *erreurs systématiques* sont telles que l'erreur probable systématique, sur une distance L, soit $\zeta_L\sqrt{L}$, ζ_L étant un coefficient qui croît avec la distance L, depuis une valeur nulle pour les très faibles distances L, jusqu'à une limite ζ

(¹) Séance du 15 janvier 1945.

atteinte lorsque la distance L atteint et dépasse une valeur Z assez imprécise, de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres.

Les coefficients caractéristiques essentiels de la précision du nivellement sont η et ζ. Le plus important est pratiquement de beaucoup ζ.

Pour l'obtenir, un procédé classique consiste à tracer, de la façon suivante, le *diagramme des discordances cumulées*, pour un ensemble de tronçons de longueurs L. On porte en abscisses Ox les distances L des repères à partir de l'origine du tronçon et en ordonnées Oy les discordances, cumulées depuis l'origine, entre les résultats des deux nivellements composants, supposés indépendants, dont le nivellement donné est par hypothèse la moyenne. A travers le diagramme, on trace la *droite moyenne* s'en écartant le moins possible.

Appelons α et β, à l'extrémité du tronçon, les discordances accidentelle et systématique des deux nivellements composants, inviduellement inconnues, de somme y; et soit μ la différence connue des ordonnées extrêmes de la droite moyenne.

Il est clair que, *pour des tronçons de même longueur* L,

$$\zeta_L^2 = \frac{1}{9} \operatorname{moy} \frac{\beta^2}{L},$$

et que

$$\eta^2 = \frac{1}{9} \operatorname{moy} \frac{\alpha^2}{L}.$$

Rune a montré en 1920 qu'on a, *pour des tronçons de même longueur* L,

$$\boxed{\operatorname{moy} \beta^2 = \operatorname{moy} \mu^2 - \frac{6}{5} \operatorname{moy} \alpha^2.}$$

On en tire l'expression suivante, admise internationalement en 1936 pour le calcul de ζ_L et par suite de ζ, connaissant η, *à l'aide de tronçons de même longueur* L,

$$\zeta_L^2 = \frac{1}{9} \operatorname{moy} \frac{\mu^2}{L} - \frac{6}{5} \eta^2.$$

Pour obtenir la relation ci-dessus entre $\operatorname{moy} \beta^2$ et $\operatorname{moy} \mu^2$, Rune définit de la façon suivante, sur le diagramme des discordances cumulées, la *droite moyenne*, d'équation $y = a + bx$. Il divise le tronçon considéré de longueur L en un grand nombre n d'intervalles égaux, de longueurs $l = L/n$, qu'il appelle l_1, l_2, ... pour les distinguer les uns des autres. Il considère sur le diagramme les points M_0, M_1, M_2, ..., M_n, limitant ces intervalles. Désignant par (x_i, y_i) les coordonnées du point M_i, il définit la droite moyenne par la condition que $\Sigma[y_i - (a + bx_i)]^2$ soit minimum, lorsque le nombre n des intervalles croît indéfiniment.

Des calculs *laborieux* conduisent, dans ces conditions, au résultat de Rune.

Montrons qu'il est *plus simple* de définir la droite moyenne, *ce qui revient au même*, par la condition que soit minimum l'intégrale

$$\int_0^L [y - (a + bx)]^2\, dx.$$

De cette définition on tire immédiatement b, et par suite $\mu = b\mathrm{L}$:

$$\mu = \frac{12}{\mathrm{L}^2}\int_0^{\mathrm{L}} \left(x - \frac{\mathrm{L}}{2}\right) y\, dx.$$

Soient, dans l'intervalle dx, $d\alpha$ et $d\beta$, les discordances accidentelle et systématique, dont la somme est dy.

Posons

$$d\alpha' = d\alpha + \left(d\beta - \frac{\beta}{\mathrm{L}} dx\right);$$

on voit facilement que

$$\mu = \beta + \frac{6}{\mathrm{L}^2}\int_0^{\mathrm{L}} x(\mathrm{L} - x)\, d\alpha'.$$

Considérons maintenant un grand nombre de tronçons de même longueur L, et calculons moy μ^2.

Seuls interviennent les termes en moy β^2, moy $d\alpha'^2$, les autres étant négligeables devant eux. On a

$$\text{moy}\, d\alpha'^2 = \text{moy}\, d\alpha^2 = \frac{dx}{\mathrm{L}}\, \text{moy}\, \alpha^2.$$

D'après cela, *pour des tronçons de même longueur* L,

$$\text{moy}\, \mu^2 = \text{moy}\, \beta^2 + \text{moy}\, \alpha^2 \frac{1}{\mathrm{L}}\left(\frac{6}{\mathrm{L}^2}\right)^2 \int_0^{\mathrm{L}} [x(\mathrm{L} - x)]^2\, dx.$$

Cette expression conduit immédiatement au résultat annoncé.

Remarque. — Le même mode de raisonnement s'applique aussi simplement à d'autres définitions de la droite moyenne.

Si par exemple on assujettit la droite moyenne à laisser de part et d'autre du diagramme des aires égales, et à passer par une extrémité de la courbe, on obtient la relation suivante, elle aussi indiquée par Rune en 1920, *pour des tronçons de même longueur* L,

$$\text{moy}\, \beta^2 = \text{moy}\, \mu^2 - \frac{4}{3}\, \text{moy}\, \alpha^2.$$

OPTIQUE. — *Remarques sur les dispersions rotatoires naturelle et magnétique du limonène.* Note [1] de M. **Roger Servant**, présentée par M. Aimé Cotton.

I. Le limonène est l'un des premiers liquides actifs sur lesquels on a montré [2] l'inexactitude de la loi de Wiedemann. On peut en donner l'explication [3] suivante :

Son pouvoir rotatoire peut être mis sous la forme

$$\alpha = \frac{n^2+2}{3} \cdot \frac{22,2}{10^{-6}\lambda^2 - 3,8} \cdot \alpha_D$$

(λ étant exprimée en Å et α_D représentant le pouvoir rotatoire pour la raie D) et sa réfractivité peut s'écrire

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 0,273 \frac{10^{-6}\lambda^2}{10^{-6}\lambda^2 - 1}.$$

Il y a donc [4] un important décalage entre les longueurs d'onde actives correspondantes (1950 et 1000 Å). Il doit donc y avoir un décalage semblable pour le pouvoir rotatoire magnétique. Celui-ci en effet peut s'écrire

$$\alpha_m = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \frac{25 . 10^{-6}\lambda^2}{(10^{-6}\lambda^2 - 1)^2} \cdot (\alpha_m)_D$$

[où λ est exprimée en Å et $(\alpha_m)_D$ représente la rotation magnétique pour la raie D]. Il est *commandé* par la même bande d'absorption que la réfractivité et cette bande est très distincte de celle agissant sur le pouvoir rotatoire naturel. Ainsi *les pouvoirs rotatoires naturel et magnétique dépendent de deux bandes d'absorption distinctes*, ce qui entraîne une variation notable de α/α_m lorsqu'on se rapproche de l'une des bandes d'absorption.

II. Il est intéressant de calculer pour le limonène le nombre *d'électrons optiques* et de résoudre à ce propos une difficulté soulevée par la théorie moléculaire :

Calculons en effet le *nombre d'électrons efficaces* (par molécule) par la formule

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{\mathfrak{N}}{3} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\lambda_0^2}{\pi c^2} \cdot \frac{f\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

(où M est la masse moléculaire, d la densité, $\mathfrak{N}$ le nombre d'Avogadro, e et m la charge et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière). En prenant $M = 136$, $d = 0,85$, $\mathfrak{N} = 6 . 10^{23}$, $e = 4,8 . 10^{-10}$, $e/mc = 1,76 . 10^7$, $\lambda_0^2 = 10^{-10}$,

---

(1) Séance du 19 février 1945.

(2) E. Darmois, *Ann. Chim. et Phys.*, **22**, 1911, p. 539.

(3) R. Servant, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 183.

(4) H. Volkmann, *Zeits. phys. Chem.*, B, **10**, 1930, p. 161.

$c = 3.10^{10}$, il vient

$$f = 24,5.$$

Si l'on appliquait la formule de de Mallemann ([5])

$$[\Omega]_M = 49 \frac{[R]_M^2}{p.\lambda^2} . 10^{-15},$$

exprimant la *rotativité moléculaire* $[\Omega]_M$ en fonction de la réfraction moléculaire $[R]_M$ et du nombre p d'électrons efficaces (en prenant $\lambda = 0^{m\mu},589$ et $\Lambda = 4,8.10^{-6}$), on trouverait $p = 49$.

C'est que cette dernière formule suppose un effet Zeeman *normal*. Si l'on introduit au contraire *l'anomalie magnétique* de C. G. Darwin et W. H. Watson ([6]), il vient

$$\frac{9n}{(n^2+2)^2} . \frac{\Lambda . M}{d} = \gamma . \frac{9\pi}{2\mathcal{N} e \lambda^2} . \frac{[R]_M^2}{f}.$$

On peut alors *conserver à f la valeur* 24,5 à condition de prendre pour γ la valeur $\gamma = 24,5/49 = 0,5$ tout à fait compatible avec les valeurs trouvées pour les autres liquides organiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la précipitation de l'hydroxyde de zinc.* Note de M. **Joseph Heubel**, présentée par M. Paul Lebeau.

Comme pour le cuivre ([1]), nous avons étudié, par mesure de la conductibilité électrique à 20°, l'action mutuelle de la soude et du sulfate de zinc au sein de l'eau. Les solutions sont de même molarité (1/2, 1/10 et 1/20 mol. g./litre). Les résultats, contrôlés par l'analyse chimique, sont analogues à ceux trouvés pour le cuivre :

1° *Addition de soude au sulfate de zinc.* — *a*. La courbe des résistances, déterminée jusqu'à l'addition de 3,5 mol. Na(OH) pour 1 mol. SO^4Zn, a deux branches. La brisure correspond sensiblement à la fin de la précipitation du sulfate de zinc tétrabasique

$$5 SO^4Zn + 8 Na(OH) \rightarrow SO^4Zn, 4Zn(OH)^2.$$

Le rapport moléculaire de l'hydroxyde au sulfate dans le précipité varie de 3,70 à 3,90 pour les très nombreuses expériences réalisées, résultat assez remarquable puisque l'adsorption du sulfate par le précipité est pratiquement inévitable.

b. Le sulfate tétrabasique précipité est stable en présence d'eau. Aucune

([5]) *Ann. Phys.*, **17**, 1942, p. 365.
([6]) *Proc. Roy. Soc. of London*, A, **114**, 1927, p. 474.

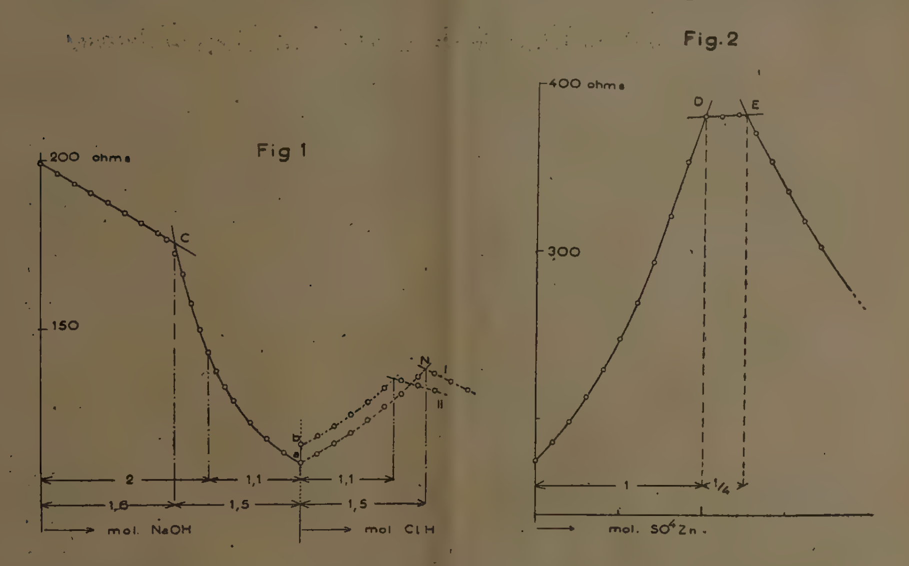
([1]) *Comptes rendus*, **219**, 1944, pp. 363-364.

action n'a été observée après 48 heures de contact à 20°, malgré une vive agitation. Une ébullition de quelques minutes ne l'a pas davantage altéré.

Il évolue par contre assez vite en présence de soude, se transformant totalement en hydroxyde. Ce phénomène a été mis en évidence de la même façon que pour le cuivre :

$$SO^4Zn, 4Zn(OH)^2 + 2Na(OH) \rightarrow 5Zn(OH)^2.$$

La figure 1 donne un exemple de courbe (trait plein). La quantité de SO^4Zn



mise en œuvre est 1 mol., la quantité de soude ajoutée 3,1 mol. La cassure C est à l'abscisse 1,6. Les deux courbes en pointillé représentent :

(I) la neutralisation conductimétrique de la soude restant libre au temps t aussi voisin de zéro que possible, soit $3,1 - 1,6 = 1,5$;

(II) la neutralisation conductimétrique de la soude restant libre après 48 heures, soit $3,1 - 2 = 1,1$. Elles ont été rassemblées sur le même graphique 1. La courbe (II) prouve que le terme de la transformation du sel basique en présence de soude est l'hydroxyde $Zn(OH)^2$. La formation de zincate n'est pas mise en évidence.

2° *Addition de sulfate de zinc à la soude.* — La courbe des résistances (la figure 2 en représente la partie utile), tracée jusqu'à l'addition de 3,5 mol. SO^4Zn pour 2 mol. Na(OH), a trois branches déterminant deux cassures nettes. La première D, d'abscisse 1 mol. SO^4Zn, correspond à l'utilisation de toute la soude avec précipitation d'hydroxyde pur :

$$2Na(OH) + SO^4Zn \rightarrow Zn(OH)^2.$$

La seconde E, d'abscisse 5/4 mol. SO^4Zn, marque la fin de la réaction entre le sulfate de zinc et l'hydroxyde avec formation de sulfate tétrabasique par la réaction irréversible

$$4Zn(OH)^2 + SO^4Zn \rightarrow SO^4Zn, 4Zn(OH)^2.$$

Ici encore, dans certaines expériences, les deux cassures se trouvent à une abscisse légèrement inférieure à celle prévue théoriquement pour les composés signalés. Ce fait milite en faveur d'une adsorption de soude par le précipité d'hydroxyde.

En résumé l'action mutuelle du sulfate de zinc et de la soude donne deux composés insolubles : le sulfate tétrabasique et l'hydroxyde. Ces corps apparaissent successivement, mais dans un ordre différent, suivant que la soude est ajoutée au sulfate ou inversement. Le passage de l'un à l'autre est relativement facile. Celui de l'hydroxyde au sel basique est pratiquement immédiat, alors que la transformation inverse est lente. La réaction est quantitative dans les deux cas.

L'action mutuelle du sulfate de zinc et de la soude ne diffère de l'action mutuelle du sulfate de cuivre et de la soude que par la formation d'un sel tétrabasique au lieu d'un sel tribasique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques complexes antimoniophénoliques.*
Note de MM. **Yves Volmar** et **Georges Gœttelmann.**

Causse ([1]), Seizhi Takagi et Juno Nagasi ([2]) ont signalé que certains diphénols donnent avec le chlorure d'antimoine, en présence de chlorures alcalins, des complexes cristallisés peu solubles formés par l'union d'une molécule d'anhydride antimonieux avec une molécule de diphénol.

Nous avons repris cette étude et fait réagir directement l'anhydride antimonieux sur divers phénols en utilisant la technique légèrement modifiée, indiquée par M. Volmar et ses élèves ([3]) au cours de leurs recherches sur les émétiques, mais en opérant à l'abri de l'air, dans un gaz inerte.

Les courbes obtenues en portant en abscisse l'alcalinité et en ordonnées les quantités d'antimoine fixées, ne présentent pas de maxima comme celles des émétiques; elles ne partent pas de l'origine, un premier complexe insoluble déjà signalé par Causse ([1]) se formant en milieu neutre ou faiblement alcalin : elles s'élèvent ensuite rapidement quand l'alcalinité augmente jusqu'à un palier et n'ont pas de branche descendante. Le changement de direction des courbes,

---

([1]) *Ann. Ch. et Phys.*, 1re série, **14**, 1898, p. 524.
([2]) *J. Pharm. Soc. Japan*, **56**, 1936, p. 161.
([3]) Volmar et Betz, *Comptes rendus*, 1932, **194**, p. 355; Duquenois, *Thèse de Doctorat, Paris*, Strasbourg, 1935.

généralement net, correspond à la fixation d'une molécule d'anhydride antimonieux par 2^{mol} de phénol, en présence d'une molécule d'alcali.

Nous sommes ainsi arrivés aux résultats suivants :

1° Les monophénols ne se combinent pas avec l'anhydride antimonieux;

2° Il en est de même des diphénols méta et para;

3° Seuls les diphénols ortho, pyrocatéchine-pyrogallol forment en milieu alcalin avec l'anhydride antimonieux, un complexe soluble, voisin des émétiques, dans lequel le groupement diphénolique ortho se comporte comme le groupement α-oxycarboxylique des acides alcools.

Pour isoler ces complexes, nous nous sommes placés dans les conditions optima indiquées par les courbes : nous avons fait réagir à l'ébullition pendant une demi-heure dans une atmosphère de gaz inerte, et en agitant constamment 1/20 de molécule de diphénol sur 10^g $Sb(OH)^3$, en présence de 30 à 40^{cm^3} de soude normale. Après filtration à l'abri de l'air, évaporation rapide et addition d'alcool, nous avons obtenu une série de composés en belles aiguilles, à peine colorées :

antimonio pyrocatéchinate de potassium..........	$(C^6H^4O^2)^2SbK, 2H^2O$
» » de sodium............	$(C^6H^4O^2)^2SbNa, H^2O$
» » d'ammonium..........	$(C^6H^4O^2)^2SbNH^4, H^2O$
» pyrogallate de potassium............	$(C^6H^4O^3)^2SbK, H^2O$
» » de sodium............	$(C^6H^4O^3)^2SbNa, H^2O$
» » d'ammonium............	$(C^6H^4O^3)^2SbNH^4, H^2O$

Leur constitution peut être représentée par les schémas

O O Sb OM O   HO O O Sb OM O OH

ou, en adoptant avec Duquenois ([3]) et Reihlen ([4]) la formule de complexe,

$$^{+}M\left[C^6H^4\langle{}^{O}_{O^-}\rangle Sb\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^4\right],\ \underset{OH^2}{}\qquad\left[HO{-}C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle Sb\langle{}^{O}_{O^-}\rangle C^6H^3{-}OH\right]M^{+}\ \underset{OH^2}{}$$

Ces composés sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; leurs solutions, très oxydables en milieu alcalin, ne s'altèrent que lentement à l'abri de l'air, elles sont décomposées par les acides, mais ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'après addition d'acide. Les orthodiphénols se comportent donc, vis-à-vis de l'anhydride antimonieux, comme les acides alcools α, et sont susceptibles de former avec lui, à côté des produits insolubles signalés par

---

([4]) REIHLEN, *Lieb. Ann.*, 487, 1931, p. 213.

Causse ([1]), des complexes solubles, de constitution identique à celles des émétiques, mais plus difficiles à isoler à l'état de pureté à cause de leur grande oxydabilité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques hydantoïnes thiophéniques.* Note ([1]) de M. **Pierre Chabrier** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Aucune hydantoïne substituée en 5 par un radical thiényle n'ayant été décrite à notre connaissance, nous avons tenté de préparer quelques-unes d'entre elles.

La méthode la plus générale de préparation des hydantoïnes-5.5 disub-

$$\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CO-NH \\ | \\ NH-CO \end{matrix}$$

(I)

stituées (I), due à Bucherer ([2]), consiste à chauffer, en milieu hydroalcoolique, un mélange de cétones, symétriques ou non, de carbonate d'ammonium et de cyanure de potassium; dans ces conditions, après un temps variable suivant la nature de la cétone, l'hydantoïne précipite.

Pour préparer les thiénylcétones, nous avons utilisé la méthode de Stadnikow et Kaxhtanow ([3]), qui consiste à condenser le thiophène ou ses homologues avec un chlorure d'acide en présence de chlorure stannique ou de chlorure de titane :

$$R\text{-}C_4H_2S + R^1COCl \xrightarrow{Cl^4Sn} R\text{-}C_4H_2S\text{-}COR^1 + ClH$$

Si l'on cherche à préparer le terme le plus simple, la thiényl-méthyl-5.5 hydantoïne (II) à partir de l'α-méthylthiénylcétone (III), on constate que,

$$C_4H_3S-\overset{CH^3}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix} CO-NH \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \qquad\qquad C_4H_3S-CO\,CH^3$$

(II) (III)

quels que soient le temps de chauffage et les conditions expérimentales, cette condensation ne s'effectue pas.

Ce fait montre une différence caractéristique entre l'acétophénone et la

---

([1]) Séance du 12 février 1945.

([2]) Bucherer et Lieb, *J. für prakt. Chem.*, Neue Folge, 5, 1934-1935, p. 141.

([3]) *J. Russ. Physik. Chem.*, 60, 1928, p. 1117.

méthylthiénylcétone, dont on est souvent tenté de comparer les propriétés chimiques.

De même la méthylcétone de l'α-méthylthiophène (IV), traitée suivant la

$$\underset{\text{(IV)}}{\text{CH}^3\text{-}\underset{\text{S}}{\text{C}_4\text{H}_2}\text{-CO.CH}^3} \xrightarrow{\text{KCN, CO}^3(\text{NH}^4)^2} \underset{\text{(V)}}{\text{CH}^3\text{-}\underset{\text{S}}{\text{C}_4\text{H}_2}\text{-C(CH}^3\text{)}<\begin{matrix}\text{CO—NH}\\ \text{NH—CO}\end{matrix}}$$

technique de Bucherer, conduit à l'hydantoïne disubstituée (V), avec de très faibles rendements de l'ordre de 5 à 10 %.

Tout se passe comme si l'atome de soufre contigu au carbone portant la fonction cétone provoquait une paralysie de cette dernière, l'empêchant, par exemple, de former des cyanhydrines, terme intermédiaire dans la préparation des hydantoïnes.

Cette hypothèse trouve sa confirmation d'une part dans le fait qu'il ne nous a pas été possible de préparer par les procédés ordinaires des cyanhydrines à partir des α-thiénylcétones, alors qu'on peut en préparer aisément à partir des cétones aromatiques, ces dernières cyanhydrines se condensant facilement avec le carbonate d'ammonium pour conduire aux hydantoïnes avec d'excellents rendements; d'autre part les β-thiénylcétones se condensent aisément dans les conditions précitées pour conduire aux hydantoïnes disubstituées du type (VI)

$$\underset{\text{(VI)}}{\text{R}_2\text{-}\underset{\text{S}}{\text{C}_4\text{H}}(\text{R}_4)\text{-C(R}_3\text{)}<\begin{matrix}\text{CO—NH}\\ \text{NH—CO}\end{matrix}}$$

Ainsi nous avons pu préparer, avec des rendements de 60 à 70 %, la diméthyl αα'-thiényl-5 méthyl-5 hydantoïne (VII) et la diméthyl-αα, thiényl-5 éthyl-5 hydantoïne (VIII)

$$\underset{\text{(VII)}}{\text{CH}^3\text{-}\underset{\text{S}}{\text{C}_4\text{H}}\text{-CH}^3\ (\text{-C(CH}^3\text{)}<\begin{matrix}\text{CO—NH}\\ \text{NH—CO}\end{matrix})} \qquad \underset{\text{(VIII)}}{\text{CH}^3\text{-}\underset{\text{S}}{\text{C}_4\text{H}}\text{-CH}^3\ (\text{-C(C}^2\text{H}^5\text{)}<\begin{matrix}\text{CO—NH}\\ \text{HN—CO}\end{matrix})}$$

Signalons que les dérivés thiophéniques utilisés ont été extraits des produits de la pyrogénation des calcaires bitumineux d'Orbagnoux (Ain) où ils se trouvent en abondance, comme nous l'avons déjà signalé ([1]).

([1]) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 677.

COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS.

	F.	S % trouvé.	S % calculé.
α-méthylthiényl-5 méthyl-5 hydantoïne ($C^9H^{10}O^2N^2S$)....	172°	14,92	15,23
$\alpha\alpha_1$-diméthylthiényl-5 méthyl-5 hydantoïne ($C^{10}H^{12}O^2N^2S$).	199	13,88	14,28
$\alpha\alpha_1$-diméthylthiényl-5 éthyl-5 hydantoïne ($C^{11}H^{14}O^2N^2S$)	176	13,18	13,44

Les dosages de soufre ont été effectués par la méthode au manganite de potassium de Delépine ([5]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du formiate, du chloroformiate et du carbonate d'éthyle sur le magnésien du chlorhydrate de pinène.* Note de MM. **Gustave Vavon** et **Charles Rivière**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous rappellerons d'abord les faits suivants, que nous avons établis précédemment : le magnésien du chlorhydrate de pinène est un mélange des formes simples, bornylique RMgCl, isobornylique R'MgCl et d'une forme double R—Mg—R'. R possède la structure *trans*, R' la *cis* [MgCl par rapport au chaînon $C(CH^3)^2$]. Un chauffage suffisant ramène tout à la structure *trans*.

Le gaz carbonique agit de façon sélective sur le magnésien primitif : il se condense d'abord sur RMgCl, puis sur R—Mg—R' et R'MgCl. Une action ménagée permet ainsi d'enrichir le magnésien en forme isobornylique (environ 80 %).

Ces trois magnésiens, *primitif*, *isomérisé*, *résiduel*, nous ont permis de préciser l'action, en apparence assez compliquée, du formiate, du chloroformiate et du carbonate d'éthyle.

Nous avons été guidés par les considérations suivantes : dans l'isomère *cis*, l'un des CH^3 du chaînon $C(CH^3)^2$ apporte un encombrement près de MgCl, encombrement qui n'existe pas dans le *trans*. Le *cis* agira donc plus difficilement que le *trans* dans les réactions d'addition sensibles à l'empêchement stérique. Ainsi s'interprètent l'action sélective de CO^2 et celle du bromure d'allyle. D'autre part, l'isobornéol ayant une grande tendance à la déshydratation, on peut supposer, par analogie, que le magnésien isobornylique perdra facilement le groupe HMgCl et jouera le rôle d'hydrogénant.

En bref *le magnésien isobornylique sera lent pour l'addition, rapide pour l'hydrogénation*. Ces vues sont confirmées par l'ensemble des résultats que nous avons obtenus avec les trois magnésiens cités ci-dessus.

Formiate d'éthyle. — Le magnésien *primitif* nous a donné, conformément à ce qu'avaient trouvé Bousset et M[lle] Vaugin ([1]), du bornylène et du bornylcarbinol, libre ou à l'état de formiate : ici la forme bornylique donne le produit

([5]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 8, 1941, p. 685.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 47, 1930, p. 999.

d'addition normal, lequel est hydrogéné par la forme isobornylique :

$$\text{(I)} \quad C^{10}H^{17}MgCl\,(b.) + HCO^2C^2H^5 \rightarrow C^{10}H^{17}-CH\begin{matrix}\diagup OMgCl \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix},$$

$$\text{(II)} \quad C^{10}H^{17}-CH\begin{matrix}\diagup OMgCl \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix} + C^{10}H^{17}MgCl\,(iso) \rightarrow C^{10}H^{17}CH^2OMgCl + C^2H^5OMgCl + C^{10}H^{16}.$$

Par contre, avec le magnésien *isomérisé*, on obtient, comme produit principal (50 %), du dibornylcarbinol fait d'après (III), à côté d'aldéhyde (22 %) d'après (IV) et seulement 12 % de bornylcarbinol identique au précédent :

$$\text{(III)} \quad 2C^{10}H^{17}MgCl\,(b.) + HCO^2C^2H^5 \rightarrow C^{10}H^{17}-CH-(OMgCl)-C^{10}H^{17} + C^2H^5OMgCl,$$

$$\text{(IV)} \quad C^{10}H^{17}MgCl\,(b.) + HCO^2C^2H^5 \rightarrow C^{10}H^{17}-CH-(OMgCl)-OC^2H^5 \xrightarrow{+H^2O} C^{10}H^{17}-CHO.$$

Voici les constantes de ces corps, obtenues à partir du chlorhydrate droit $[\alpha]$ [2] $+35°,1$: le bornylcarbinol, purifié par son phtalate, fond à 88°, $[\alpha]+34°,5$; l'aldéhyde a été identifié par son oxime F 60°; le dibornylcarbinol, après cristallisation dans l'acide acétique, puis dans l'alcool, fond à 86°, $[\alpha]+40°$.

Chloroformiate d'éthyle. — 1,2 mol, agissant sur une molécule de magnésien *isomérisé* donne le camphane carbonate d'éthyle (Rend. 85 %) :

$$\text{(V)} \quad C^{10}H^{17}MgCl\,(b.) + ClCO^2C^2H^5 \rightarrow C^{10}H^{17}CO^2C^2H^5 + MgCl^2.$$

Ce corps est identique à celui qu'on obtient par estérification de l'acide camphane carbonique $[\alpha]+12°$. Ses constantes sont $É_{19}$ 130-132°, $[\alpha]+18°,10$.

Avec le magnésien *résiduel* on n'obtient pas de camphane-carbonate, mais du bornylcarbinol et du bornylène : la forme isobornylique hydrogène d'abord le chloroformiate en formiate (VI), qui agit comme ci-dessus (I) et (II) :

$$\text{(VI)} \quad C^{10}H^{17}MgCl\,(iso) + ClCO^2C^2H^5 \rightarrow HCO^2C^2H^5 + C^{10}H^{16} + MgCl^2.$$

Enfin, avec le magnésien *primitif*, on a du camphane carbonate d'éthyle, du bornylcarbinol et du bornylène : la formation d'une molécule de bornylcarbinol nécessite 2 molécules isobornyliques (VI) et (II) et une bornylique (III); ce qui reste de cette dernière forme est employé à donner le camphane carbonate d'éthyle (V).

Carbonate d'éthyle. — Il a été employé à raison d'une molécule par molécule de magnésien. Le magnésien *isomérisé* donne du camphane carbonate d'éthyle (Rend. 58 %) identique au précédent.

Avec le magnésien *primitif* on a, de plus, du bornylcarbinol (12 %) résultant d'une hydrogénation par la forme isobornylique, soit du camphane carbonate d'éthyle, soit du carbonate en formiate qui agirait comme ci-dessus.

Remarque. — Au cours des réactions précédentes, de même que dans l'addition du gaz carbonique ou du bromure d'allyle, la structure du magnésien est respectée et se retrouve dans le produit formé. Il n'en est pas de même dans

---

[2] Tous les pouvoirs rotatoires donnés ici sont pris pour λ 578 et, pour les solides, dans l'alcool à la concentration d'un dixième.

l'action de l'oxygène, qui, avec les magnésiens, primitif, isomérisé ou résiduel, donne toujours un mélange à parties sensiblement égales de bornéol et d'isobornéol.

PÉTROGRAPHIE. — *Le problème du diorite et des roches qui lui sont associées dans le massif du Tichka.* Note [1] de M. **Henri Termier** et Mme **Geneviève Termier.**

Le diorite est très répandu dans le massif du Tichka [2], en particulier au Sud et vers le Centre. Il comprend de nombreuses variétés, différant par leur composition minéralogique, mais passant les unes aux autres, notamment : diorite quartzique micacé (tonalite), diorite à hornblende, diorite augitique (rare). En outre, ces variétés peuvent offrir un grain très gros (jusqu'à 70^{mm}) sans être des pegmatites mais se rapprochant des euphotides, un grain moyen, ou un grain très fin (moins de $0^{mm},5$) et ressemblant alors aux microdiorites. On observe aussi des textures porphyroïdes, truitées, doléritiques etc.

Ces roches se présentent soit en taches auréolant les masses de calcaire enclavées dans le granite, soit en bandes alternant plus ou moins régulièrement avec cette dernière roche et les différents termes du *complexe migmatique à biotite et amphibole*. Le terrain prend alors l'aspect zébré que nous avons signalé [2].

Quelle peut être l'origine de ce diorite ? Des six modes de formation théoriques envisagés par Daly [3], nous discuterons les deux suivants qui, seuls, pourraient s'appliquer aux faits considérés : 1° le diorite serait dû à l'intrusion d'un magma originellement dioritique n'ayant subi ni différenciation ni mélange, intrusion antérieure à la mise en place du granite. Cette hypothèse, la première qui vienne à l'esprit, expliquerait le fait que les diorites sont traversés en plusieurs endroits par les apophyses du granite; mais elle ne rendrait compte ni des transitions du diorite au granite quand celui-ci enrobe des masses calcaires, ni du passage des diorites au complexe migmatique à biotite et amphibole, ni de la disposition zébrée de la région centrale; 2° le diorite proviendrait de la différenciation d'un magma basaltique. Cette hypothèse nous paraît peu probable parce que les termes plus basiques que le diorite se réduisent pratiquement au gabbro et à la hornblendite, qui, au total, n'affleurent que sur une surface minime. Il faudrait donc admettre que la masse principale de ces termes basiques demeure en profondeur, en dessous des atteintes de l'érosion, particulièrement profondes dans cette partie du Haut-Atlas; une telle supposition reste gratuite. A ces conceptions nous en ajouterons une autre devenue classique depuis les travaux de A. Lacroix; les diorites résulteraient de l'endomorphisme du granite par assimilation de sédiments contenant une suffisante proportion de calcaire. Cette hypothèse se

(1) Séance du 19 février 1945.

(2) H. et G. Termier, *C. R. S. Soc. Géologique F.*, 1945.

(3) *Igneous Rocks*, 1933, p. 448.

vérifie dans les parties SW, S et SE du massif, comme nous l'avons déjà dit.

Relativement à la disposition zébrée précédemment décrite, on peut imaginer deux possibilités : 1° le diorite représenterait un niveau calcaire entièrement digéré (cas d'Ait Slimane); 2° le diorite correspondrait à la partie supérieure de la venue granitique, laquelle aurait été fortement modifiée par l'absorption d'un important volume de la roche encaissante. Cette partie supérieure aurait ainsi formé une sorte de coiffe ou de carapace, rendue plus basique que la roche profonde. Une telle interprétation paraît valoir pour le Nord du massif : Akoui n'Timengarine offre en effet, de bas en haut, la coupe suivante : *a*. granite rose; *b*. complexe de granite gris à enclaves surmicacées, de migmatites, de gneiss à biotite et amphibole, de granodiorite et de diorite, recoupé par des apophyses de granite rose; *c*. micaschistes, cornéennes et grenatites du sommet. Dans cette succession, le complexe *b* apparaît comme un ensemble de termes endomorphes, séparant le granite franc des roches exomorphes. Si l'on suppose que diorite et granite se sont *solidifiés* presque en même temps, leur alternance sur une carte résulterait d'une succession de synclinaux et d'anticlinaux décapés par l'érosion : cette façon de voir s'accorde avec ce que l'on observe entre Amendar et Ouaouzeraqt, où le diorite forme des synclinaux perchés sur les flancs du ravin principal.

Les filons de *microdiorite* et d'*andésite* sont les plus abondants parmi ceux qui injectent le massif : ils se présentent souvent en apophyses du diorite franc, auquel les relie d'ailleurs une gamme nuancée de types intermédiaires. Cependant, en quelques points, les microdiorites apparaissent en lentilles difficiles à circonscrire dans certains termes du complexe amphibolique dont ils ont, à très peu de chose près, la composition minéralogique; et l'on doit se demander s'ils ne résulteraient pas de mélanges eutectiques, tout au moins de mélanges homogènes nés sur place.

Enfin le *gabbro*, avec ou sans olivine, affleure en de nombreux points, mais toujours *en petits amas subordonnés au diorite* et semblant résulter d'une ségrégation basique de cette roche. Il ne s'injecte pas en filons à la manière des lamprophyres, mais il est lui-même parcouru par des lacis de veines quartzo-feldspathiques. S'il y a eu différenciation, elle s'est peut-être produite par gravité, car la densité des gabbros du Tichka varie de 2,9 à plus de 3, alors que celle des diorites se maintient entre 2,78 et 2,87. En définitive, ces gabbros ne paraissent ni primitifs, ni directement endomorphes; ils résulteraient, selon nous, d'une différenciation du diorite, lui-même endomorphe.

GÉOLOGIE. — *Les granites précambriens de l'Antiatlas*.
Note (¹) de M. GEORGES CHOUBERT, présentée par M. Charles Jacob.

Chacune des deux grandes séries précambriennes de l'Antiatlas, assimilées à l'Archéen et à l'Algonkien (²), comporte ses granites propres. Leur distinction

(¹) Séance du 27 décembre 1944.
(²) L. NELTNER, *Notes et Mém. Service des Mines du Maroc*, n° 42, 1938, p. 60.

est souvent difficile par suite de leur composition minéralogique voisine : la plupart d'entre eux sont leucocrates et à deux micas.

Le granite mésocrate le plus répandu est archéen. C'est un granite généralement porphyroïde, à biotite seule ou accompagnée d'amphibole. On le connaît dans toutes les *taches* archéennes de l'Antiatlas, depuis Bou Azzer, où il fut appelé gabbro pendant longtemps, jusqu'aux montagnes d'Irhrem (Ida ou Zekri). Les massifs principaux sont ceux de la plaine des Zenaga (rive gauche de l'O. Azguemerzi) et du groupe des petites taches d'Agadir Jdid (A. Melloul), Azarar qu'il constitue presque entièrement (³). Ayant subi l'influence du métamorphisme général archéen (intensité de la zone méso), il est souvent orienté ou même transformé en othogneiss œillé. Il peut donner naissance à des gneiss d'injections ainsi qu'à des zones de multiples filonnets granitiques injectés dans les micaschistes.

Ce granite, *granite d'Azguemerzi*, est traversé par des granites leucocrates à deux micas, qui forment tantôt des massifs importants (Tazenakht), tantôt des zones d'injection. Jusqu'à ces derniers temps, je les considérais comme algonkiens. Or, récemment, j'ai constaté qu'à l'Est de Tazenakht, des conglomérats algonkiens recouvrent en discordance le principal de ces massifs. Ce granite, *granite de Tazenakht*, est connu également à Bou Azzer, El Graara et dans les taches d'Agadir Jdid.-Azarar. Il est souvent écrasé et peut, comme le granite d'Azguemerzi, être gneissifié. C'est à cette venue acide qu'il faut attribuer les nombreux filons de pegmatite à tourmaline (Zenaga et Tizi n'Tarhatine (⁴).

J'ai décrit avec L. Neltner (⁵) dans l'Antiatlas occidental (*tache* de Kerdous) deux granites algonkiens leucocrates différents :

L'un, *granite de Tazeroualt* ou *granite algonkien ancien*, est contemporain du métamorphisme général algonkien, par conséquent sa mise en place s'est effectuée dans un milieu chaud. Il forme des massifs allongés ou des traînées larges de plusieurs kilomètres parallèles à la direction algonkienne (Est-Ouest). De nombreux filons de granite à grain fin ou d'aplite l'accompagnent le long de ses bords. Comme le massif lui-même, ils injectent les schistes parallèlement à leur direction. Le métamorphisme du contact essentiellement thermique est très développé (jusqu'à 4 kilomètres) et comprend les auréoles successives classiques : schistes micacés, à andalousite, noduleux, tachetés. Le granite est syntectonique et son écrasement est souvent très intense. Enfin il est traversé par de nombreux dykes de dolérites et quelques microgranites.

Le deuxième, *granite de Tafraout* (poste de Tafraout des Ammeuln) ou *granite récent*, est post-tectonique et, par conséquent, pratiquement jamais écrasé (sauf selon les principales lignes tectoniques hercyniennes). Sa mise en place est plus récente que le métamorphisme général et s'est donc effectuée

(³) L. Neltner, *loc. cit.*, p. 69.
(⁴) L. Neltner, *loc. cit.*, p. 62.
(⁵) *Comptes rendus*, 206, 1938, pp. 1579-1581.

dans un milieu froid : ses massifs coupent les schistes à l'emporte-pièce et y envoient des apophyses qui les recoupent également. Seuls les grands massifs ont une auréole de métamorphisme ne dépassant d'ailleurs jamais 100-200^{m} (Tahala). Les petits massifs n'en ont point et peuvent même être entourés d'une bordure de granite à grain fin ou de microgranite. Le granite récent est postérieur à la principale venue de dolérites et les filons de ces roches y sont d'extrême rareté.

Les choses sont un peu plus complexes dans le soubassement du Siroua (Nord et Est du volcan) [6]. On retrouve ici le granite leucocrate post-tectonique. Ses massifs roses caractérisent la région d'Amassine des Khzama. Comme le granite de Tafraout, il n'a pratiquement pas d'auréole de métamorphisme, n'est pas écrasé, ni traversé par les dolérites.

Un autre granite, bien plus développé, est également clair et à deux micas. Il forme le vaste massif de Tamassirt-Asdremt (Aït Tamassine), celui du plateau au Nord d'Arg (Aït Ouaharda), de même que de nombreux massifs et zones d'injection le long du flanc Sud du massif du Siroua. Il n'a que rarement une auréole de métamorphisme important (massif de Tamassirt-Asdremt). Cependant, les dolérites le traversent. De même il est assez souvent écrasé. Mais ses principaux massifs ne sont pas orientés selon la direction algonkienne. Celle-ci est cependant empruntée par les zones d'injections. J'estime quand même qu'il faut y voir le correspondant du granite du Tazeroualt, contemporain du métamorphisme, qui aurait perdu certains de ces caractères par suite de sa mise en place dans un milieu moins chaud : en effet, le degré du métamorphisme algonkien est beaucoup moins intense au Siroua qu'au Tazeroualt.

En plus de ces deux granites principaux leucocrates, il faut en signaler deux autres beaucoup moins développés et plus riches en biotite. L'un d'eux, fortement écrasé et orienté, apparaît sur l'Irhiri chez les Khzama entre Ait Nebdas et Tourtit où il digère une série complexe formée de gabbros et de serpentines. L'autre, franchement mésocrate, est, comme le granite d'Amassine, intact et postérieur aux dolérites. Il forme le soubassement même de l'appareil volcanique du Siroua (gorges du Haut Irhiri).

Dans la petite *tache* algonkienne de Tata on retrouve également deux granites. L'un (*Est de la tache*) est orienté; l'autre a les caractères du granite récent (massif de l'Adad dans le Haut Oued Addis).

D'après les renseignements oraux de P. Rampont les mêmes granites, ancien et récent, se retrouvent dans le Tagragra.

Il en est de même dans le massif précambrien du Drâ inférieur (au Sud d'El Ayoun du Drâ) que j'ai pu traverser rapidement en 1938.

---

(6) L. Neltner, *loc. cit.*, p. 75.

GÉOLOGIE. — *Les grès de Serdelès (Fezzan).* Note (1) de M. Nicolas Menchikoff, présentée par M. Charles Jacob.

L'âge dévonien des grès de Serdelès est une des notions les plus anciennes de la stratigraphie saharienne. C'est en effet en 1861 que H. Duveyrier recueillit, au voisinage de la grande source de Serdelès, quelques Brachiopodes paléozoïques que de Verneuil (2) détermina, *Chonetes crenulata* Rœm et *Spirifer* du groupe de *Sp. ostiolatus* Schloth., indiquant l'âge dévonien moyen du gisement.

Près de trois quarts de siècle plus tard, M. P. Pagani (3) reprit l'étude des fossiles de Serdelès. Il rapprocha le *Spirifer* du *Sp. carinatus* Schnur, dont il distingua deux variétés. D'après lui les couches se placeraient dans le Dévonien inférieur « très probablement à la partie supérieure du Coblencien ».

Peu après, le gisement a été étudié par A. Desio, qui y récolta des faunes décrites par la suite dans un Mémoire de P. Borghi sur les fossiles dévoniens du Fezzan (4). Ce dernier auteur distingue dix espèces à Serdelès et, après une discussion sur la répartition verticale et les affinités des diverses formes, revient à l'idée du Dévonien moyen.

Au cours de ma récente mission au Fezzan et dans la région de Ghat, j'ai pu étudier les environs de Serdelès où, de part et d'autre de la source, affleure une série de niveaux gréseux très fossilifères. Ce qui frappe, c'est l'extrême abondance de *Syringothyris cuspidata* Martin, accompagnés de quelques *Productus* semi-réticulés. On y reconnaît en outre : *Schizophoria* cf. *resupinata* Martin, *Rhipidomella Michelini*, *Schellwienella crenistria* Phillips, *Athyris lamellosa* l'Éveillé; des Chonetes, Spirifers, Rhynchonelles, Térébratules, Lingules, Bellerophons, ainsi que quelques Lamellibranches et Conulaires.

Il est difficile de considérer cet ensemble autrement que comme Carbonifère, et plus particulièrement comme Dinantien.

Anticipant sur mes travaux ultérieurs, j'indiquerai que toutes les couches fossilifères marines, s'étendant des pentes orientales de l'Akakous jusqu'au pied du Messak, appartiennent entièrement au Dinantien. Voilà donc une série qu'à certains moments (5) on a cru s'étendre sur trois systèmes (Dévonien, Carbonifère, Permien) et qui se réduit en réalité à un seul étage.

A 15h50m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h10m. A. Lx.

---

(1) Séance du 27 décembre 1944.

(2) in H. Duveyrier, *Exploration du Sahara*, Paris, 1, 1864, p. 62.

(3) *Atti Soc. Ital. Sc. Nat.*, 73, Milano, 1934, p. 254.

(4) *Annali Mus. Libico Storia Nat.*, Tripoli, 1, 1939, p. 115.

(5) A. Desio, *Bull. Soc. Geol. Ital.*, Rome, 55, 1936, p. 319.